

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-258764

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 8/06
B 01 J 23/40
23/74
23/89
C 01 B 3/40

識別記号 庁内整理番号

R
M 8017-4G
M 8017-4G
M 8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-53280

(22)出願日

平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者

村中 廉
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者

今橋 甚一
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者

堀場 達雄
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池発電装置

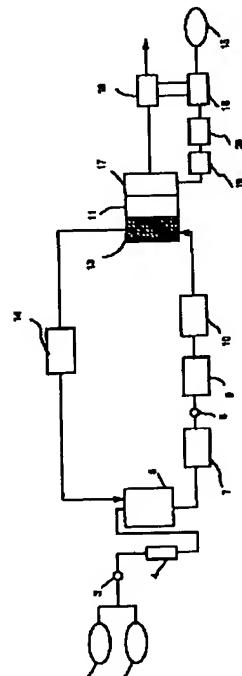
(57)【要約】

【目的】水素-酸素型燃料電池発電装置のCO被毒を防止する。

【構成】CO転化器9或いは燃料電池酸素極の触媒活性成分としてRh, Ni, Pdの1種以上を用いる。

【効果】燃料電池水素極のCOによる被毒を防止でき、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図ることができ

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】メタノールの改質器、改質されたガス中のCOをCO₂に転化する転化器、COが低減された改質ガスを水素極に供給し酸化剤を酸素極に供給して発電される燃料電池を具備する燃料電池発電装置において、前記CO転化器の触媒活性成分としてロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一つを備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項2】メタノールの改質器、改質されたガス中のCOをCO₂に転化する転化器、COが低減された改質ガスを水素極に供給し酸化剤を酸素極に供給して発電される燃料電池を具備する燃料電池発電装置において、前記燃料電池の酸素極の触媒活性成分として白金を備え、更にロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一種を備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項3】請求項1において、前記CO転化器を複数備え、その少なくとも一つの触媒活性成分としてロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一つを備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項4】メタノールの改質器、CO転化器、燃料電池を備える燃料電池発電装置において、前記CO転化器と前記燃料電池との間にプラズマ発生器を設け、該プラズマ発生器に微量の酸素或いは空気を供給する手段を有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項5】請求項4のプラズマ発生器が非平衡プラズマを発生させる装置からなることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項6】天然ガス改質器、脱硫器、CO転化器、燃料電池を具備する燃料電池発電装置において、前記CO転化器の触媒活性成分としてロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一つを備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項7】天然ガス改質器、脱硫器、CO転化器、燃料電池を具備する燃料電池発電装置において、前記燃料電池の水素極の触媒活性成分として白金を備え、更にロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一種を備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項8】請求項6において、前記CO転化器を複数備え、その少なくとも一つの触媒活性成分としてロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一つを備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項9】天然ガス改質器、脱硫器、CO転化器、燃料電池を具備する燃料電池発電装置において、前記CO転化器と前記燃料電池との間にプラズマ発生器を設け、該プラズマ発生器に微量の酸素或いは空気を供給する手段を備えることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項10】請求項9のプラズマ発生器が非平衡プラズマを発生させる装置であることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項11】請求項1～10における燃料電池が高分

子型燃料電池よりなることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項12】請求項1～3、6～8、11における第2CO転化器の触媒活性成分、或いは燃料電池水素極に使用する白金以外の触媒活性成分がFe、Co、Ru、Irの少なくとも一つよりなることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項13】請求項1～12の燃料電池発電装置を出力源とすることを特徴とする動力システム。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池用発電装置に係り、特に水素・酸素型且つ高分子型の燃料電池発電装置に関する。

【0002】

【従来の技術】「電池便覧」(1990, 丸善)357頁の図4.2.9に開示されているように天然ガスを燃料として使用する場合の、磷酸型燃料電池発電装置の基本構成は天然ガス中に含まれている硫黄成分除去用の脱硫器、天然ガスの改質器、CO転化器、燃料電池等からなる。運転方法は天然ガス中の硫黄成分を先ず水添脱硫器により除去したのち水蒸気とともに改質器へ供給して水素主成分のガスに変換する。改質器を出たガスには水素以外にCOが約20%, COが7～10%含有されている。このCOは燃料電池内の電極中の白金触媒を被毒し電池性能を劣化する原因である。そこで通常、改質器の後段にCO転化器を設け、COを1%以下に低減する。CO転化器は1段方式と2段方式がある。2段方式では高温転化器と低温転化器の両者でCOを無害のCO₂に変換する。高温転化器はFe-Cr系触媒を使用し、350～500°Cで反応させCOを3～4%まで低減する。低温転化器ではCu-Zn触媒を使用し、180～300°CでCOを0.5～1%に低下する。このようにして得られたCO濃度が1%程度の改質ガスを燃料電池の水素極に供給し、一方コンプレッサーで加圧した酸素或いは空気を酸素極に供給する。

【0003】次にメタノールを燃料として使用する場合の発電プロセスを説明する。「電池便覧」(1990, 丸善)365頁の図4.2.18に開示されているように40発電システムはメタノール改質器、燃料電池等から構成されており、硫黄成分除去用の脱硫器やCO転化器はない場合もある。これはメタノール中に硫黄成分がないことと、改質器によりCO濃度を1%以下に抑制できるからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の天然ガスを出発原料として水素化し燃料電池に供給する方法では、燃料電池に供給する改質ガス中に約1%のCOを含有するため水素極中の白金触媒がCOにより被毒てしまい、電池性能が劣化するという欠点がある。

【0005】また、メタノールを出発原料とする方法は、長時間運転した場合に燃料電池の水素極の活性がCO被毒により劣化するという問題がある。

【0006】本発明の目的は、天然ガス或いはメタノールを出発原料とする水素-酸素型燃料電池発電装置において、燃料電池のCO被毒を防止するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、本質的にはメタノールの改質器或いは天然ガス改質器、改質されたガス中のCOをCO₂に転化する転化器、COが低減された改質ガスを水素極に供給し酸化剤を酸素極に供給して発電される燃料電池を具備する燃料電池発電装置において、CO転化器の触媒活性成分としてロジウム、ニッケル、パラジウムの少なくとも一つを備えることにある。

【0008】CO転化器は複数備えることができる。本発明の発電装置は、電気自動車などの動力装置の出力源として使用することができる。また、二次電池の充電用電源として使用することができる。

【0009】

【作用】図1を使用して作用を説明する。天然ガスを改質した場合には改質ガス中には7~10%のCOが存在する。COは燃料電池17の電極内の白金の被毒を起こすので除去する必要がある。第1転化器7でFe-Cr系の触媒を使用した場合には前記改質ガスのCO濃度は1%程度まで減少する。この改質ガス中のCOは第2転化器のRh, Ni, Pd等の触媒により水素化されてメタンに変化する。本発明者等の基礎研究によるとRh, Ni, Pdの成分は白金に比べてCOを強く吸着する性質を有している。図9はCOを各触媒に吸着させたのち、触媒を加熱してCOを脱着させた時の脱着CO量を測定した結果であり、いわゆる熱脱着曲線である。図9から、白金は370°Cでピークを持ちまたRh及びNiは417~433°Cでピークを持つ。このようにRhやNiは白金よりも高温でCOを脱着するので、RhやNiはCOを白金よりも強く吸着していることがわかった。PdもRhやNiと同じような温度で脱着ピークを持つので、そのCO吸着能は同等であることがわかった。

【0010】次に本発明者らは以上の各触媒を使用して濃度1%のCOと水素との反応をSV5000h⁻¹で行わせ、反応後のガスをガスクロで分析した。いずれの触媒の場合もCOはメタンに変換された。

【0011】図1内のCO転換器9ではRh, Pd, NiによりCOがほとんど除去されるので、そのまま調湿して燃料電池17の水素極13に供給しても電極内の白金の被毒は生じないという利点がある。

【0012】図2はCO転化器27までの構成は図1と同じである。転化器27でFe-Cr系の触媒を使用した場合には、改質ガスのCO濃度は転化器27により1%まで低下する。これを調湿したのち燃料電池29の水

素極30に供給すると、COの被毒により電極内の白金が被毒されてしまう。しかし図2内の燃料電池29内の電極30には白金以外にRh, Ni, Pd等の触媒成分が含有されている。Rh, Ni, Pdは前述のように白金に比べてCOを強く吸着する作用を有するので、燃料電池29に供給される改質ガス中の1%程度のCOを吸着し白金の被毒を防止する。

【0013】図3の基本的な構成は図2と同じであるが、CO転化器47の触媒としてRh, Ni, Pdを使用したものであり、このため該転化器47を出た改質ガス中にはCOがほとんど含有されない。このため改質ガスをそのまま調湿して燃料電池49の水素極50に供給することが出来る。安全のために水素極50の触媒として白金以外にRh, Ni, Pdを少量添加しておくことも可能である。

【0014】図4はCO転化器67までの構成は図3と同じであるが、CO転化器67で除去しえなかつたCOをプラズマ発生器68で除去することが可能である。プラズマ発生器68には空気、好ましくは酸素を供給することによりプラズマ内でCOを酸化し、CO₂に変換する。従ってプラズマ発生器68を出た改質ガス中にはCOがほとんど含有されておらず、このため改質ガスを直接燃料電池69の水素極70に供給しても白金触媒の被毒は生じないという利点がある。

【0015】図5はメタノールを原料に用いる場合であり、天然ガスを使用した図1と構成は同じである。図6もメタノールを原料に用いる場合であり、天然ガスを使用した図2と構成は同じである。図7もメタノールを原料に用いる場合であり、天然ガスを使用した図3と構成は同じである。図8もメタノールを原料に用いる場合であり、天然ガスを使用した図4と構成は同じである。但し、メタノール中には硫黄成分がないので図5~図8では脱硫器が不要である。

【0016】

【実施例】本発明の基本的な考え方を図1に示す。天然ガス1及び水2は加熱器3により昇温されたのち脱硫器4で脱硫される。改質器5で改質されたガス中のCOは第1転化器7、第2転化器9で除去される。第1転化器では350~500°Cで例えばFe-Cr触媒を使用する。第2転化器ではRh, Ni, Pdの内少なくとも1種類以上の触媒を使用し、150~500°C、好ましくは300°C近くで反応させる。第2転化器を出たガス中のCOは完全に除去されているのでこれを調湿器10で調湿したのち燃料電池11に供給する。水素極13に供給されたガス中にはCOが極微量しか含有されていないので触媒としては白金のみでもよいが、これにRh, Ni, Pdのうち少なくとも1種類以上の触媒を添加してもよい。水素極13で反応したガスの組成は、メタン、CO₂、水素、水であり凝縮器14で水分を除去したのち改質器の加熱用燃料ガスとして再使用する。また酸素

或いは空気はコンプレッサ16で加圧されたのち加熱器20、調湿器19で加熱及び調湿されて空気極17へ供給され、ターピン18を通して排気される。

【0017】天然ガスを使用する場合について他のプロセスを図2に示す。基本的な構成は図1のものと同じであるが、図2では第2転化器がない。図2の転化器27を出たガス中には約1%のCOが含有されているので、燃料電池29の水素極30の触媒としてベースの白金以外に、耐被毒用のRh, Pd, Niの内少なくとも一種類以上の成分を含有している。

【0018】天然ガスを使用する場合について他のプロセスを図3に示す。基本的に図2のものと同じであるが、図3では改質器45から出たガスは冷却器46で冷却され第1転化器47へ供給される。第1転化器ではNi, Pd, Rhの中の少なくとも1種類の触媒を使用し、反応温度150~500°C、好ましくは300°C付近で反応させる。第1転化器を出たガスの組成はメタン、CO₂、水素でありCO濃度は非常に低いので、これを調湿器48で調湿したのち水素極に供給しても触媒*

*の被毒は生じない。従って図3の燃料電池49、水素極50の触媒成分は白金のみでもよいが、安全のためにNi, Pd, Rhの中の少なくとも1種類の触媒を白金に加えて使用してもよい。

【0019】(実験例1) COを100ppm含有した模擬ガスで図1のプロセスに従って燃料電池の発電特性を検討した。先ず図10に本実施例で使用した電極の構造を示す。電解質膜200と水素極201及び酸素極202および拡散層203, 204とからなる。電解質膜と10してデュポン社製ナフィオン117を使用した。また拡散層に細孔径約100μm、厚み100μmのカーボンペーパーを使用した。電極201, 202の組成を表2に示した。

【0020】電極の作成法を以下に示す。先ず前述のカーボンペーパー150cm²の上に、表1の組成に従って調製した電極スラリーを均一に塗布した。このあとカーボンペーパーを切りだし30mm×30mmの電極を作成した。

【0021】

【表1】

表 1

| 電 極 項 目 | 2 0 2 | 2 0 1 |
|------------|---------|-------|
| P T F E | 0 . 4 6 | 1 . 5 |
| ナ フ ィ オ ン | 0 . 5 1 | 1 . 0 |
| 白 金 | 3 . 2 | 3 . 0 |

(単 位 mg / cm²)

【0022】以上的方法で調製した電極のナフィオン膜への接着はホットプレス法により行った。100kg/cm²の圧力で温度120°Cで15分プレスした。以上のように作成した電極を図10のようにセルに組込み、電流-電圧特性を検討した結果を図11に示した。

【0023】燃料の模擬ガスとしてCOを100ppm含有する水素を使用し、酸素源としては空気を使用した。なお特に断らない限り水素極及び酸素極に供給する水素及び酸素は60°Cに加熱した水中をバーリングして加湿し、これを図10のセルに供給し、セルは60°Cに保温した。

【0024】図11内(a)はCOを含有しない純水素を使用した場合の特性であり、限界電流密度400mA/cm²が得られた。これに対して100ppmの水素を燃料として使用した場合の特性を図11内(b)に示す。

※COの被毒により限界電流密度が100mA/cm²程度に低下する。

【0025】一方CO100ppmを含有する水素ガスをアルミナ担持ロジウム触媒層(図1内転化器9の模擬)40を通じて反応させてCOを除去し、燃料電池の水素極に供給してその発電特性を検討した。この結果を図11内(c)に示した。COは完全に除去されているのでこれによる被毒はなく図11内(a)と同様の特性が得られ、限界電流密度は約400mA/cm²であった。

【0026】(実験例2)実験例1ではCOを100ppm含有した水素をアルミナ担持ロジウム触媒層を通してCOを除去したが、本実験例ではアルミナ担持ロジウム触媒層を使用せずに図2のように加湿後直接、燃料電池に供給した。その代りに燃料電池内の水素極に白金触媒

※50 以外に濃度0.1mg/cm²のロジウム触媒を添加した。

この結果を図11内(d)に示した。これは純水素を燃料とした場合の発電特性(図11内(a))と同等と成り、このことからCOの被毒は十分に抑制されていることがわかった。

【0027】

【発明の効果】水素-酸素型燃料電池システムにおいて、天然ガス或いはメタノールの改質器により生成されたガス(主成分は水素、CO、CO₂)が燃料電池に供給された場合に生じる水素極のCO被毒を抑制することが本発明により可能となった。

【図面の簡単な説明】

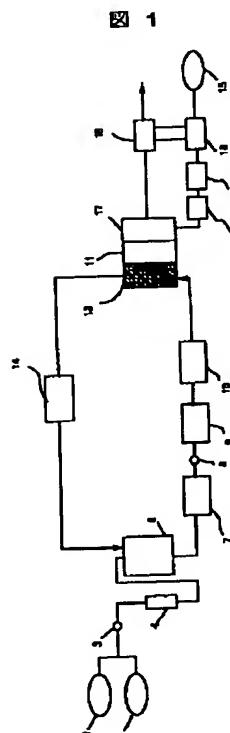
【図1】天然ガスを使用した本発明の実施例による燃料電池発電システム。

【図2】天然ガスを使用した他の実施例による水素-酸素燃料電池発電システム。

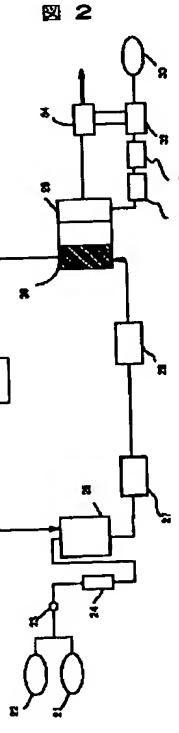
【図3】天然ガスを使用した他の実施例による燃料電池発電システム。

【図4】天然ガスを使用した更に他の実施例による燃料電池発電システム。

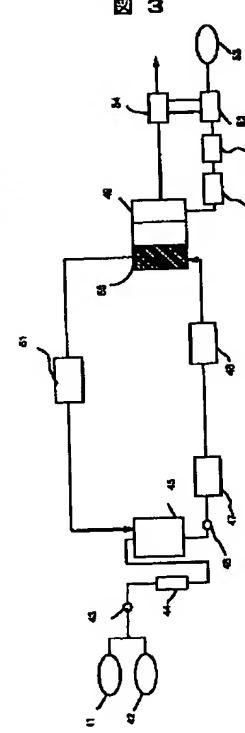
【図1】



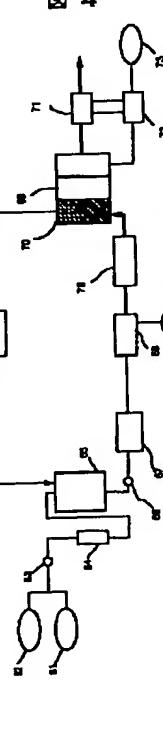
【図2】



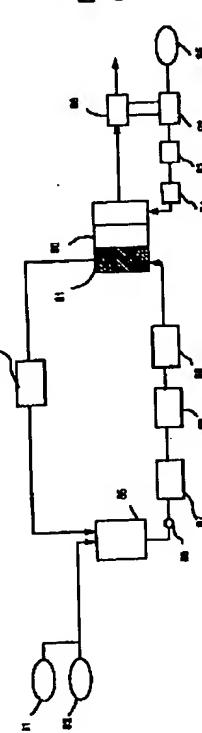
【図3】



【図4】



【図5】



* 【図5】メタノールを使用した本発明の実施例による燃料電池発電システム。

【図6】メタノールを使用した他の実施例による燃料電池発電システム。

【図7】メタノールを使用した他の実施例による燃料電池発電システム。

【図8】メタノールを使用した更に他の実施例による燃料電池発電システム。

【図9】CO熱脱離特性図。

10 【図10】燃料電池セル構造を示す断面図。

【図11】電圧-電流密度特性図。

【図12】燃料電池を応用した動力システムの構成図。

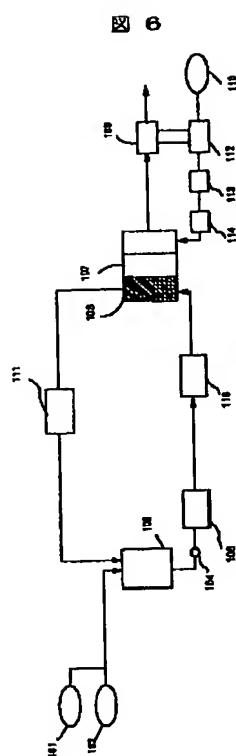
【図13】燃料電池を応用した他の動力システムの構成図。

【図14】プラズマ発生器の一例を示す断面図。

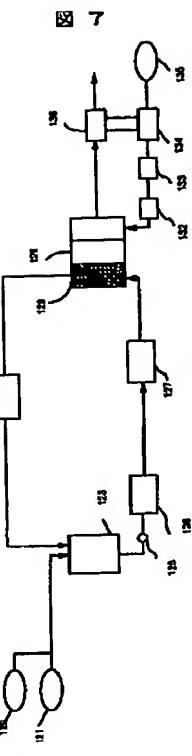
【符号の説明】

1…天然ガス、2…水蒸気、3…加熱器、4…脱硫器、
5…改質器、7…第1転化器、8…冷却器、9…第2転化器、
11…燃料電池、17…空気極、22…水素。

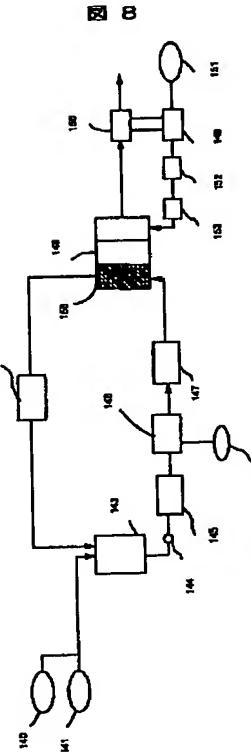
【図6】



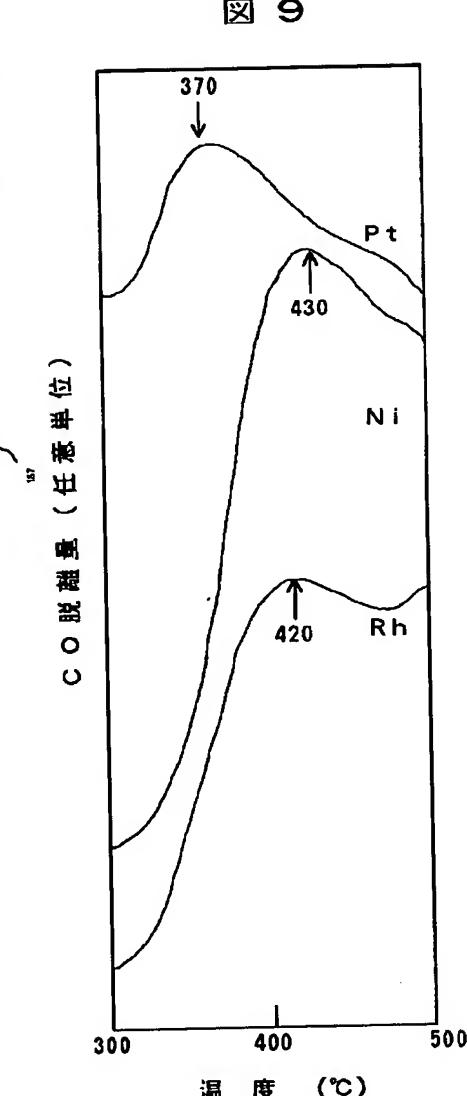
【図7】



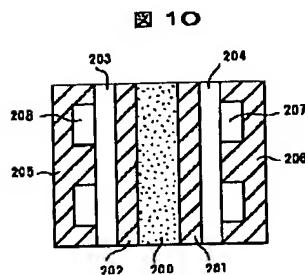
【図8】



【図9】



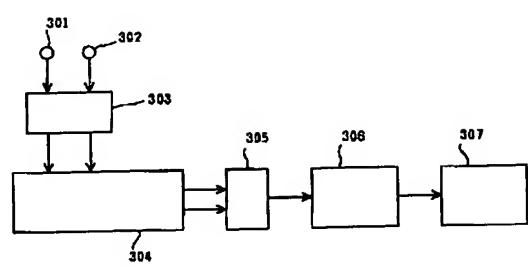
【図10】



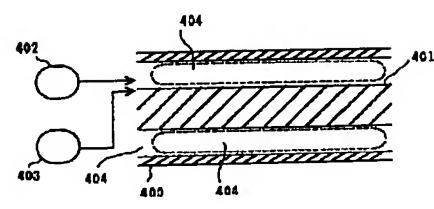
【図10】

【図12】

【図12】

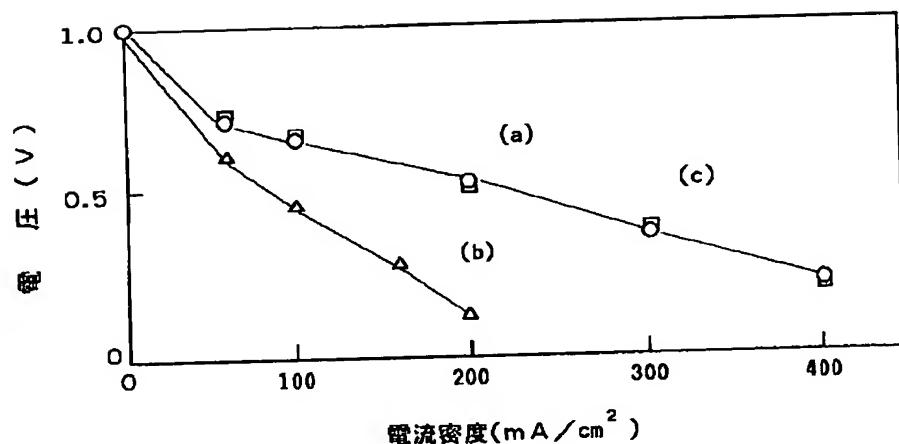


【図14】



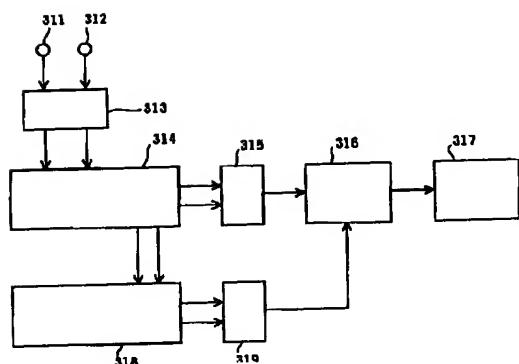
【図11】

図 11



【図13】

図 13



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 3/48

(72) 発明者 西村 成興

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内